

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 C08F 14/18, 2/00, C07C 21/18, 17/42	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/17109
		(43) 国際公開日 1994年8月4日 (04.08.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00036		(81) 指定国 U.S., 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) 国際出願日 1994年1月13日 (13. 01. 94)		
(30) 垂先権データ 特願平5/6521 1993年1月19日 (19. 01. 93) JP		添付公開書類 特許調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 福田和幸 (FUKUDA, Kazuyuki) [JP/JP] 曾我部利雄 (SOGABE, Toshio) [JP/JP] 平尾隆行 (HIRAO, Takayuki) [JP/JP] 中野義計 (NAKANO, Yoshiaki) [JP/JP] 〒566 大阪府寝屋川市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 青山 俊, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区船見1丁目3番7号 IMPビル青山特許事務所 Osaka, (JP)		

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMER

(54) 発明の名称 合フッ素重合体の製造方法

(57) Abstract

A process for producing a fluoro(co)polymer by (co)polymerizing a fluoro-olefin which aims at using a substance that can substitute for R-113 or R-114 conventionally used as the solvent, solving the problem of coloration of the formed fluoro(co)polymer caused by the use of the above chlorofluorocarbons, and conducting the reaction safely. The (co)polymerization is conducted in perfluorocyclobutane as the solvent by solution polymerization, suspension polymerization, emulsion polymerization, etc. The addition of perfluorocyclobutane to a self-explosive fluoro-olefin serves to prevent explosion during storage or transportation.

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

含フッ素オレフィンを（共）重合させて含フッ素（共）重合体を製造する場合に、従来溶媒として用いられてきたR-113やR-114の代替物となるべき物質を提供すると共にこれらフロン物質を用いて製造した含フッ素（共）重合体に生じる着色の問題を解決すること、並びに重合を安全に行う方策を提供する。

溶媒としてパーカルオロシクロブタンを用いて含フッ素オレフィンを（共）重合させる。溶液重合、懸濁重合、乳化重合等に適用できる。また自己爆発性の含フッ素オレフィンにパーカルオロシクロブタンを加えておけば貯蔵や移送中の爆発を防止できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンドレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルミニア	CZ チェコ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュージーランド
AT オーストリア	DE ドイツ	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	DK デンマーク	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバドス	EE エストニア	LJ リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	ES スペイン	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	FI フィンランド	LT リトアニア	SD スーダン
BG ブルガリア	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SE スウェーデン
BJ ベナン	GA ガボン	LV ラトヴィア	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GB イギリス	MC モナコ	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GE グルジア	MD モルドバ	SN セネガル
CA カナダ	GN ギニア	MG マダガスカル	TD タイー
CF 中央アフリカ共和国	GR ギリシャ	ML マリ	TG チャード
CG コンゴ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TJ タジキスタン
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	TT トリニダード・トバゴ
CI コート・ジボアール	IT イタリア	MW マラウイ	UA ウクライナ
CM カムルーン	JP 日本	NE ニジェール	US 米国
CN 中国	KE ケニア	NL オランダ	UZ ウズベキスタン共和国
CS ナイジェリヤ	KG キルギスタン	NO ノルウェー	VN ヴィエトナム

## 明細書

## 含フッ素重合体の製造方法

技術分野

本発明は含フッ素重合体の製造方法に関する。更に詳しくは含フッ素オレフィンを重合させて、または含フッ素オレフィンとエチレンとを共重合させて含フッ素重合体を製造する方法に関するものである。

背景技術

従来より含フッ素重合体の製造方法としては、塊状、溶液懸濁、乳化重合などが知られており、特に溶液重合法あるいは懸濁重合法が一般によく採用されている。これら溶液重合、懸濁重合においては重合溶媒としてはクロロフルオロカーボンなどの不活性溶媒が通常用いられ、ラジカル開始剤を用いて重合反応が行なわれている。重合溶媒として用いられるクロロフルオロカーボンとしては例えばトリクロロトリフルオロエタン（以下R-113と略す）、ジクロロテトラフルオロエタン（以下R-114と略す）等があげられる。しかしながら、これらR-113、R-114は近年その安定性からオゾン層の破壊を招くものとして、その使用が制限され、近い将来全廃されるものである。従って、これらR-113、R-114などの規制フロンにかわる溶媒の使用の検討が必要である。

近年、規制フロンの代替化の検討の一環として、分子内に多数の塩素原子を含ない化合物を対象に検討し、オゾン層を破壊させないようにすることが行なわれている。この種の代替フロン化合物としては、例えばハイドロフルオロカーボンの一種であるR-134a ( $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ )ハイドロクロロフルオロカーボンの一種であるR-142b ( $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ )、R-141b ( $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ )などが挙げられる。ところが、このような代替フロンの分子内に存在する水素は、含フッ素オレフィンの重合に対して

連鎖移動活性を示すので、含フッ素オレフィンの重合溶媒としては必ずしも適さないことが明らかになった。また、汎用の有機溶媒も連鎖移動活性を示すので、含フッ素オレフィンの重合溶媒としては適さない。一方、近年、含フッ素重合体においても高純度化が、半導体、医薬品産業分野で要求されている。高純度化の一つに、ポリマー中に含まれる塩素量を低減することがあげられる。これは特にポリマーの金属との接触による金属の塩素腐食による着色、劣化を抑制する意味で効果的である。その意味で、重合溶媒としてR-113, R-114を用いる場合、極僅かではあるが、連鎖移動した塩素がポリマー中に含有されるため好ましくはない。

さらに重合体の製造は安全に行われるべきであるとの当然の要請が存在する。すなわち不飽和炭化水素、フッ化炭素類の単独、または混合物の高圧圧縮ガスにおいて貯蔵、移送あるいは重合中に自己爆発が生起するの傾向があるので、これを極力抑制する必要がある。

#### 発明の概要

本発明の第1の目的は含フッ素重合体の製造に用いられる溶媒としてのR-113やR-114の代替物となるべき物質を提供して含フッ素重合体の新規な製造方法を提供し、環境破壊の防止に寄与すると共に、これらフロン物質を用いて製造した含フッ素重合体に含まれる塩素の含有量を低下させることである。

本発明の第2の目的は含フッ素重合体の製造に用いられるモノマーの貯蔵、移送および重合における安全性を確保することである。

すなわち本発明は、式： $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{C}\text{F}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCI}$  および  $\text{CF}_2 = \text{CFORf}$  (式中、Rfは炭素数1～9のフルオロアルキル基またはフルオロポリエーテル基を表す。) で表される含フッ素オレフィンよりなる群より選択される少なくとも一種のモ

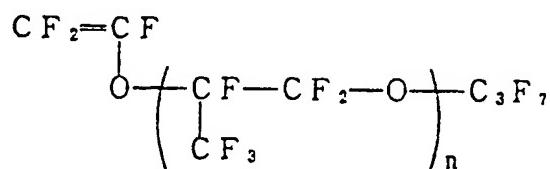
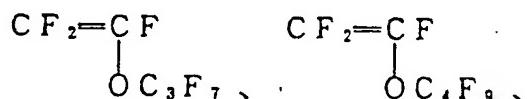
ノマーをパーフルオロシクロブタン存在下に(共)重合させて含フッ素重合体を製造する方法を要旨とする。

また本発明は上記式で表される含フッ素オレフィンよりなる群より選択される少なくとも一種のモノマーとエチレンをパーフルオロシクロブタン存在下に共重合させることをも要旨とする。

本発明はさらに、上記含フッ素オレフィンまたはそのエチレンとの混合物にパーフルオロシクロブタンを加えることによりなる当該モノマーの爆発防止方法をも要旨とする。以下本発明を詳細に説明する。

#### 発明の詳細な記述

本発明において用いる含フッ素オレフィンは、上記式で表されるものであるが、一般式  $CF_2=CFORf$  で表される含フッ素オレフィンとしては例えば



(式中、  $n = 1$  または  $2$  )

等が挙げられる。これらの含フッ素オレフィンを単独で重合させる場合のみならず、含フッ素オレフィンの2種以上を共重合させる場合にも本発明を適用できる。共重合中、好ましい含フッ素オレフィンの組合せとしては、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル等を挙げることができる。

共重合の場合、用いる含フッ素モノマーのモル比は限定されるものではない。

得られる重合体の物性上、特に好ましい範囲を例示すれば、上記テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオリド共重合体においてモル比で5:95~95:5、いっそう好ましくは18:82~22:78であり、テトラフルオロエチレン/バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体ではバーフルオロアルキルビニルエーテルの含有量が1.0~50.0重量%であるものである。

本発明は上記の含フッ素オレフィンとエチレンの共重合の場合にも適用できる。この場合、2以上の含フッ素オレフィンを使用してもよい。好ましいモノマーの組合せとしては、テトラフルオロエチレン/エチレン、クロロトリフルオロエチレン/エチレンを挙げることができる。共重合におけるエチレンと含フッ素オレフィンのモル比としては、一般に70:30~30:70の範囲である。

本発明の含フッ素重合体の製造に際しては高温機械特性等の物性を改良するため、変性剤としての種々のモノマーを添加し、共重合させることができる。かかる変性剤としては、式： $\text{CH}_2=\text{C}\text{F}\text{R}'\text{f}$ （式中、 $\text{R}'\text{f}$ は炭素数1~10のフルオロアルキル基を表す。）、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFOCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{X}$ （式中、Xは水素、フッ素あるいは塩素、nは1~10の整数を表す。）で表されるモノマーが例示できる。

これらの単量体は、用いる全モノマーの0.5~20重量%、好ましくは1.0~10.0重量%の範囲で使用する。

また本発明の共重合体の製造に際しては、分子量調節の為、通常の連鎖移動剤、例えばシクロヘキサン、n-ペンタン、カーヘキサン、イソペンタン、メタノール、エタノールを用いることができ、また必要な場合には

四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチルなどを用いること  
もできる。

本発明は上記含フッ素オレフィンの重合あるいはエチレンと上記含フッ  
素オレフィンとの共重合を、パーカルオロシクロブタン（以下C-318  
と略すことがある）の存在下に行うことの特徴とするものである。

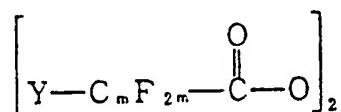
C-318はテトラフルオロエチレン製造工程あるいはヘキサフルオロ  
プロピレン製造工程中の副生物として豊富に生成するので、かかる工程中  
からC-318純品を得て本発明に利用できる。ヘキサフルオロプロピレ  
ン製造工程中に副生するものは、C-318の外に、パーカルオロー1-  
ブテン、パーカルオロー2-ブテンなどがある。しかしながらこれらは精  
留により分離することが困難である。そこで分離方法としては二重結合を  
有するパーカルオロー1-ブテン、パーカルオロー2-ブテンに水素、塩  
素、臭素、フッ素、フッ化水素、メタノールなどを付加することにより飽  
和化合物とすると、目的物C-318と精留により分離することができる。

重合方式としては溶液重合、懸濁重合、乳化重合等公知の方法を採用で  
きる。すなわち溶液重合ではパーカルオロシクロブタンを溶媒として用い、  
これに含フッ素オレフィンまたはエチレン／含フッ素混合物からなるモノ  
マーを溶解させた系について重合を行う。懸濁重合あるいは乳化重合では  
モノマーをパーカルオロシクロブタンに溶解させた溶液を水にそれぞれ分  
散または乳化させた系について重合を行う。モノマーにパーカルオロシク  
ロブタンを加えて気相で重合を行う場合もある。

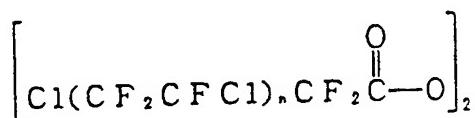
工業的には水性媒体中での懸濁重合が好ましい。C-318の使用量は  
水に対し10～100重量%とするのが懸濁分散性、経済性の面から好ま  
しい。本発明の方法において、媒体を入れた重合容器に使用するすべて  
のモノマーを一時に加えることも可能であるが、用いるモノマーの一部の

みを仕込み、重合を行わせ、消費されたモノマーに見合うモノマーを補給しながら重合を行うのが好ましい。具体的には、一定の圧力を維持するようモノマーを重合系に供給する方法を採用できる。

重合開始剤としては有機過酸化物を用いる。好ましい有機過酸化物としては、一般式：



(式中、Yは水素、フッ素または塩素を表し、mは2～8の整数である。)で示される過酸化物が挙げられ、具体的にはジバーフルオロプロピオニルパーオキサイド、ジ(ω-ヒドロバーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω-クロロバーフルオロプロピオニル)パーオキサイドなどが例示できる。また式：



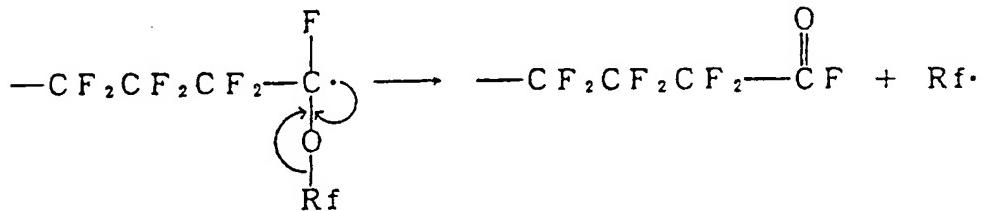
(式中、nは1～10の整数である。)

で示される過酸化物、たとえばジ(トリクロロバーフルオロヘキサノイル)パーオキサイドなども好ましい。さらにジイソブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチリルパーオキサイドなどのハイドロカーボン系

の有機過酸化物も適當なものとして挙げられる。

重合開始剤は全モノマーに対して一般に0.01~1重量%用いる。

重合温度は特に限定されるものではないが一般的には0~100°Cである。テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体においては、重合温度が高くなると下式のような末端のβ-解離が起こりやすく不安定末端が生成しやすくなる。



(式中、Rfはフルオロアルキル基を表す。)

このようなケースでは特に開始剤の分解性及び末端安定性を考慮に入れる  
と比較的低温、例えば0~25°C程度が好ましい。

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体においては、エチレン-エ  
チレン連鎖生成による耐熱性の低下を避ける為には一般に低温が好ましい。

重合圧力は通常0~50 kg/cm<sup>2</sup>Gであってよく重合操作上は1~2  
0 kg/cm<sup>2</sup> Gの比較的低圧が望ましい。ただし、重合圧力は用いる溶  
媒の量ならびに蒸気圧、重合温度などの他の重合条件に応じて適宜定めら  
れる。

本発明の含フッ素オレフィンの重合、あるいはエチレンと含フッ素オレ  
フィンとの共重合において、自己分解爆発を起こすことがあるが、本発明  
のパーカルオロシクロブタンは、かかる爆発を防止する効果を有する。

例えば、エチレンーテトラフルオロエチレンの組成が 50:50~40:60 モル%の比の範囲では約 8 kg/cm<sup>2</sup>G で爆発範囲に属するため重合圧力が 8 kg/cm<sup>2</sup>G 以上では安全な操業が保証できない。パーフルオロシクロブタンを全モノマーに対して、5 モル% 添加することにより爆発限界が 18 kg/cm<sup>2</sup>G 以上に上昇した。さらに、かかる混合ガスに C-318 を 10 モル% 添加することにより 20 kg/cm<sup>2</sup>G でも爆発範囲に入らないことが明らかになった。これらのことより追加モノマー混合ガスに C-318 を合計量に対して 1~20 モル% 添加することにより、重合圧力 10~50 kg/cm<sup>2</sup>G においても安全に重合反応を行うことが可能になった。

爆発はモノマーの貯蔵および移送時にも起こり得るが、本発明のパーフルオロシクロブタンはかかる場合の爆発をも防止できる。従って原料となる含フッ素オレフィン（混合物である場合を含む）、またはエチレンと含フッ素オレフィン（混合物である場合を含む）にあらかじめパーフルオロシクロブタンを混合しておけばモノマーの貯蔵および移送中の爆発が防止できるのみならず、重合中の爆発をも防止できる。この目的で使用するパーフルオロシクロブタンは使用条件から、特に好ましくはモノマーの 1~20 モル% である。

#### 実施例

次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。なお（共）重合体の物性値は、次の様にして測定した。

融点：パーキンーエルマーII型 DSC 装置を用い、10 °C/分の速度で昇温した時の融解ピークを記録し、極大値に対応する温度を融点とする。

メルトフローレート（M. F. R 値）：高化式フローテスターを使用し、荷重 5 kg の下に、内径 2 mm および長さ 8 mm のノズルを通して、エチ

レンーテトラフルオロエチレン共重合体に対しては300°C、ビニリデンフルオリドーテトラフルオロエチレン共重合体に対しては230°Cで押出し、単位時間当たりの押出量を測定した。

溶融粘度：高化式フロー・テスターを使用し、荷重7 kg の下に、内径2 mmおよび長さ8 mmのノズルを通して、380°Cで押出すことにより測定した。

塩素分析：放射化分析法にて測定した。

#### 実施例1

内容積4 lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水1040 gを入れ真空にし、溶媒C-318 800 gを入れて槽内温度を15°Cに保った。パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）40 gを仕込み、攪拌下テトラフルオロエチレンを3.6 kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジ（ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル）バーオキサイド3.2 gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するので、0.5 kg/cm<sup>2</sup>G低下したとき、すなわち槽内圧力が3.1 kg/cm<sup>2</sup>Gになった所でテトラフルオロエチレンを3.6 kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入する。この操作を40回行い重合を終了した。重合時間は2.1時間であった。重合終了後内容物を回収し、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体粉末270 gを得た。共重合体中のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）含有量は3.2重量%であった。融点309.4°C、溶融粘度4.09×10<sup>6</sup>ボイズ（380°C）、塩素含有量0 ppm。

#### 比較例1～6

表1に示す種類の溶媒を用いて実施例1と同様にして含フッ素重合体を製造した。結果を表1に示す。

表 1

	比較例 1 アクリル 酸	比較例 2 アクリル 酸	比較例 3 アクリル 酸	比較例 4 アクリル 酸	比較例 5 アクリル 酸	比較例 6 アクリル 酸	実施例 1 アクリル 酸
溶媒 量	1.177g 270ml	1.177g 270ml	1.177g 270ml	1.177g 270ml	1.177g 270ml	1.177g 270ml	1.177g 270ml
R-114	R-123	R-134a	R-141b	R-142b	R-152a	C-318	
g	800	800	800	800	800	800	
イソン破壊係数	0.8	0.02	0	0.1	<0.05	0	0
重合量	g	287	284	353	386	350	330
溶融粘度	10 <sup>4</sup> ttx	500	0.36	1.2	6.9	23.2	0.29
結晶点	°C	313	309	307	304	311	308
塩素含有量	ppm	3.0	8.0	1.7	11.0	9.0	20
							0

この表からも明らかなように分子内に水素を有する含フッ素溶媒は、いずれもテトラフルオロエチレン-パーカーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体の分子量を低下せしめる。本発明の方法重合溶媒としてC-318を使用すればR-114に匹敵する収率、溶融粘度で必要な場合高分子量の重合体を得ることができるという本質的優位性を理解できる。

次にテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体及びビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体の製造に対して、C-318を重合溶媒とすることを特徴とする方法の実施例及びそれに対する比較例について説明する。

### 実施例2

内容積500lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水200lを入れ真空にし、C-318 200kgを入れて槽の温度を35°Cに保った。これに $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$  830g及びシクロヘキサン400gを仕込み、攪拌下テトラフルオロエチレン/エチレン/C-318混合ガス(モル比73.8:16.2:10)を8.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジイソプロピルバーオキシジカーボネート400gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン/ $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}/\text{C}-318$  (モル比47.9:41.6:1.5:9.0)を追加圧入して重合圧力を8.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を81時間行った。重合終了後、内容物を回収し重合体粉末143.9kgを得た。得られた共重合体の組成はテトラフルオロエチレン:エチレン: $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}=54.1:44.5:1.4$ (モル比)であった。融点265.0°C、M.F.R(300°C)=22.3g/10分、塩素含有量0ppm。

### 実施例3

内容積41のガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水11を入れ、真空にしC-318 0.84kgを入れて槽内温度を35℃に保った。これにCH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H 6.1g及びシクロヘキサン2.8gを仕込み、攪拌下テトラフルオロエチレン/エチレン/C-318混合ガス（モル比73.5:16.5:10）を12kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジイソプロピルバーオキシジカーボネート4gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/エチレン/CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H/C-318（モル比47.1:40.2:3.5:9.3）を追加圧入して重合圧力を12kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を7時間行った。重合終了後内容物を回収し、重合体粉末246gを得た。共重合体の組成はテトラフルオロエチレン:エチレン:CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H=52.0:44.4:3.6（モル比）であった。融点268.5℃、M.F.R(300℃)=12.4g/10分、塩素含有量0ppm。

#### 比較例7

内容積5001のガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水2001を入れ真空にし、R-114（ジクロロテトラフルオロエタン）200kgを入れて槽内温度を35℃に保った。これにCH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H 930g、シクロヘキサン1300gを仕込み攪拌下テトラフルオロエチレン/エチレン混合ガス（モル比81.7:18.3）を7.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでジイソプロピルバーオキシジカーボネート400gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン/CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H（モル比51.5:46.3:2.2）を追加圧入して重合圧力を7.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。重合を38時間行った。重合終了後内容物を回収し、

重合体粉末 1.40 kg を得た。共重合の組成はテトラフルオロエチレン：エチレン： $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$  = 51.5 : 46.3 : 2.2 (モル比) であった。融点 268.4°C、M. F. R(300°C) = 4.3 g / 10 分、塩素含有量 3.2 ppm。

#### 比較例 8

内容積 4 l のガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水 1 l を入れ、真空にし、R-114 1 kg を入れて槽内温度を 35°C に保った。これに  $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$  5.5 g、シクロヘキサン 4.0 g を仕込み攪拌下テトラフルオロエチレン／エチレン混合ガス (モル比 82 : 18) を 7.5 kg/cm<sup>2</sup> G まで圧入した。次いでジイソプロピルパーオキシジカルボネート 4 g を仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン／エチレン／ $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$  (モル比 50.4 : 46.6 : 3.0) を追加圧入して重合圧力を 7.5 kg/cm<sup>2</sup> G に保った。重合を 3.5 時間行った。重合終了後内容物を回収し、重合体粉末 100 g を得た。共重合の組成はテトラフルオロエチレン：エチレン： $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$  = 50.4 : 46.6 : 3.0 (モル比) であった。融点 268.4°C、M. F. R(300°C) = 9.28 g / 10 分、塩素含有量 3.8 ppm。

#### 実施例 4

内容積 500 l のガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水 250 l を入れ真空にし、C-318 250 kg を入れて槽内温度を 37°C に保った。攪拌下テトラフルオロエチレン－ビニリデンフルオリド／C-318 混合ガス (モル比 18 : 72 : 10) を 12.0 kg/cm<sup>2</sup> G まで圧入した。次いでイソブチリルパーオキサイド 320 g を仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチ

レン／ビニリデンフルオリド／C-318（モル比18.2：72.7：9.1）混合ガスを追加圧入し、重合圧力を12.0 kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。5時間毎にイソブチリルパーオキサイド150 gを追加圧入した。重合を24時間行なった。重合体粉末140 kgを得た。共重合体の組成はテトラフルオロエチレン：ビニリデンフルオリド=20:80（モル比）であった。融点130°C、M. F. R(230°C)=20 g/10分、塩素含有量0 ppm。

#### 比較例9

内容積500 lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水250 lを入れ真空にし、R-114 250 kgを入れて槽内温度を37°Cに保った。攪拌下テトラフルオロエチレン—ビニリデンフルオリド混合ガス（モル比20：80）を8.5 kg/cm<sup>2</sup>Gまで圧入した。次いでイソブチリルパーオキサイド320 gを仕込んで重合を開始した。重合の進行と共に圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオリド（モル比20：80）混合ガスを追加圧入し、重合圧力を8.5 kg/cm<sup>2</sup>Gに保った。5時間毎にイソブチリルパーオキサイド150 gを追加圧入した。重合を25時間行なった。重合体終了後内容物を回収し重合体粉末140 kgを得た。共重合体の組成はテトラフルオロエチレン：ビニリデンフルオリド=20:80（モル比）であった。融点130°C、M. F. R(230°C)=19.8 g/10分、塩素含有量4.2 ppm。

以上説明してきたように、本発明のパーカーフルオロシクロブタンを用いると含フッ素オレフィンを重合させ、またはエチレンと含フッ素オレフィンを共重合させて含フッ素重合体を製造する場合に高重合度の重合体を得ることができる。したがって従来用いられてきたR-113やR-114の代替物として使用できる。またR-113等で認められる重合体中への塩

素の混入を回避することができる。さらに本発明の方法によれば重合の安  
全性が高まる。

## 請求の範囲

1. 式:  $CF_2 = CF_2$ 、  $CH_2 = CF_2$ 、  $CF_2 = CF - CF_3$ 、  $CF_2 = CFCI$  および  $CF_2 = CFORf$  (式中、  $Rf$  は炭素数 1 ~ 9 のフルオロアルキル基またはフルオロポリエーテル基を表す。) で表される含フッ素オレフィンよりなる群より選択される少なくとも一種のモノマーをパーフルオロシクロブタンの存在下に (共) 重合させることを特徴とする含フッ素重合体の製造方法。
2. テトラフルオロエチレンとビニリデンフルオライドを共重合させる請求の範囲第 1 項に記載の方法。
3. テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルを共重合させる請求の範囲第 1 項に記載の方法。
4. 請求の範囲第 1 項に記載のモノマーとエチレンをパーフルオロシクロブタンの存在下に共重合させることを特徴とする含フッ素重合体の製造方法。
5. テトラフルオロエチレンとエチレンを共重合させる請求の範囲第 4 項に記載の方法。
6. クロロトリフルオロエチレンとエチレンを共重合させる請求の範囲第 4 項に記載の方法。
7. さらに  $CH_2 = CFR'f$  (式中、  $R'f$  は炭素数 2 ~ 10 のフルオロアルキル基を表す。)、  $CH_2 = C(CF_3)_2$ 、 または  $CH_2 = CFOCH_2(CF_2)_nX$  (式中、 X は水素、 フッ素あるいは塩素を表し、 n は 1 ~ 10 の整数である。) を加えて共重合させる請求の範囲第 1 項に記載の方法。
8. さらに  $CH_2 = CFR'f$  (式中、  $R'f$  は炭素数 2 ~ 10 のフルオロアルキル基を表す。)、  $CH_2 = C(CF_3)_2$ 、 または  $CH_2 = CFOCH_2(CF_2)_nX$  (式中、 X は水素、 フッ素あるいは塩素を表し、 n は 1 ~ 10

の整数である。) を加えて共重合させる請求の範囲第4項に記載の方法。

9. 重合または共重合が水を媒体とする懸濁重合または乳化重合である請求の範囲第1項に記載の方法。

10. 含フッ素オレフィンまたは含フッ素オレフィンとエチレンの混合物を含んでなるモノマーにパーフルオロシクロブタンを加えることによる当該モノマーの自己爆発防止方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00036

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> C08F14/18, C08F2/00, C07C21/18, C07C17/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C08F14/00-14/28, C08F114/00-114/28, C08F214/00-214/28,  
C08F2/00-2/60, C07C21/00-21/21, C07C17/00-17/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, B2, 61-12923 (Asahi Glass Co., Ltd.), April 10, 1986 (10. 04. 86), Claim, (Family: none)	1-9
A	JP, A, 48-34981 (Allied Corp.), May 23, 1973 (23. 05. 73), Claim 1, lines 6 to 7, lower right column, page 2 & FR, A1, 2169931	1-9
A	JP, A, 3-17106 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 25, 1991 (25. 01. 91), Claim, (Family: none)	1-9
X	JP, A, 55-111425 (Daikin Industries, Ltd.), August 28, 1980 (28. 08. 80), Claim; example 1, table 1, upper left column, lines 1 to 6, lower left column, page 4, (Family: none)	10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 25, 1994 (25. 03. 94)

Date of mailing of the international search report

April 19, 1994 (19. 04. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 94/00036

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>\*</sup> C08F14/18, C08F2/00, C07C21/18,  
C07C17/42

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>\*</sup> C08F14/00-14/28, C08F114/00-114/28,  
C08F214/00-214/28, C08F2/00-2/60,  
C07C21/00-21/21, C07C17/00-17/42

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国实用新案公報 1926-1994年  
日本国公開实用新案公報 1971-1994年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, B2, 61-12923 (旭硝子株式会社), 10. 4月. 1986 (10. 04. 86). 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-9
A	J P, A, 48-34981 (アライド・ケミカル・コーポレーション), 23. 5月. 1973 (23. 05. 73). 特許請求の範囲第1項, 第2頁右下欄第6-7行 & FB, A1, 2169931	1-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
  - 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
  - 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
  - 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
  - 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
  - 「P」国際出願日以前、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
  - 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
  - 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
  - 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当査者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
  - 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  25. 03. 94	国際調査報告の発送日  19.04.94
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 藤井 彰 4 J 9 1 6 6 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 3-17106(旭化成工業株式会社), 25. 1月. 1991(25. 01. 91), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-9
X	JP, A, 55-111425(ダイキン工業株式会社), 28. 8月. 1980(28. 08. 80), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第1表実施例1, 左下欄第 1-6行(ファミリーなし)	10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**